

HEAT-SHRINKABLE POLYMER COMPOSITION

Patent number: JP62116667
Publication date: 1987-05-28
Inventor: HERUMUUTO ARENTSU
Applicant: D S G SHIYURUNPUFUSHIYURAOHI G
Classification:
- **International:** B29C61/00; C08K3/22; C08K3/26; C08K3/34;
B29C61/00; C08K3/00; (IPC1-7) C08K3/00; C08K9/00;
C08L101/00
- **European:** B29C61/00B; C08K3/22; C08K3/26; C08K3/34B
Application number: JP19860227884 19860926
Priority number(s): DE19853534441 19850927

Also published as:

EP0217626 (A2)
GB2181142 (A)
EP0217626 (A3)

Report a data error here

Abstract not available for JP62116667

Abstract of corresponding document: **EP0217626**

A heat shrinkable polymeric composition incorporates an inorganic filler. This filler provides a substrate to which a durable ink marking can be applied. The composition can then be used particularly for the production of heat shrink tubing to be used, for example, as cable markers. The filler is preferably selected from chalks, clays, aluminium hydroxide, their hydrated forms and double salts, either alone or in admixture. Other ingredients such as flame retardants and stabilisers may be incorporated in the composition.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-116667

⑮ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)5月28日

C 08 L 101/00
C 08 K 3/00
9/00LSY
KAA
KCLA-7445-4J
B-6845-4J
C-6845-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 熱収縮性重合体組成物

⑯ 特 願 昭61-227884

⑰ 出 願 昭61(1986)9月26日

優先権主張 ⑱ 1985年9月27日 ⑲ 西ドイツ(DE) ⑳ P3534441.5

㉑ 発 明 者 ヘルムート アレンツ ドイツ連邦共和国 5305 アルスターーイムベクオーフエン
ナルヴェーク 11㉒ 出 願 人 デーエスゲー シュル ドイツ連邦共和国 5309 メツケンハイム ハイデシュト
ンブフシユラオヒ ゲ ラーセ(番地なし)
ーエムペーハー

㉓ 代 理 人 弁理士 谷山 輝雄 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

熱収縮性重合体組成物

2. 特許請求の範囲

1 熱収縮性重合体組成物において、組成物に無機充填剤を加えることにより、耐久性インキでマーク付けが可能な基質を提供することを特徴とする組成物。

2 充填剤が白亜、粘土、水酸化アルミニウム、それらの水和物及び複塩から選ばれた1物質または混合物からなることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

3 充填剤が炭酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム又はその他の粘土であって、BET法で測った表面積が $1 \text{ m}^2/\text{g} \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ のもの、望ましくは $1 \text{ m}^2/\text{g} \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ 、特に $2 \sim 40 \text{ m}^2/\text{g}$ 、さらに $4 \sim 16 \text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする特許請求の範囲第2項に記載の組成物。

4 組成物に含まれる充填剤の量が全組成物重量の5～60%、望ましくは10～50%、特に15～40%であることを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載の組成物。

5 組成物に含まれる充填剤の量が全組成物重量の15～60%、望ましくは40～60%の範囲内にあることを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載の組成物。

6 無機充填剤が反応性官能基をもつ酸誘導体、例えばステアリン酸及びシラン又はチタン酸塩又は有機ケイ素チタン誘導体のようなカプリング剤、からなる被覆剤の1種以上で予め被覆されていることを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第5項のいずれかに記載の組成物。

7 用いられる被覆剤の量が充填剤量の0.1～15%、望ましくは1～10%、の範囲内にあることを特徴とする特許請求の範囲第6項

に記載の組成物。

- 8 重合体組成物が無架橋または有架橋の、熱可塑性または弾性重合体の、置換されたあるいは無置換の、ポリアルカンまたはアルケン共重合体、その例としては例えばアルケンとアルケンの共重合体、ビニルエステルホモポリマーまたは共重合体及びメタクリル酸またはアクリル酸ホモポリマーまたは共重合体などを含むことを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第7項のいずれかに記載の組成物。
- 9 重合体が他の重合体を含む混合系として用いられることを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第8項のいずれかに記載の組成物。
- 10 重合体組成物がそれ以外の添加物、すなわち有機ハロゲン含有または無機系難燃剤または有機リン化合物、抗トラッキング剤、高圧腐食抑制剤、酸化防止剤や紫外線安定剤のような安定剤、充填剤、顔料、着色剤等の添加

することを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第13項のいずれかに記載の組成物。

3. 発明の詳細な説明 (発明の技術分野)

本発明は、例えばケーブル・マーカとして使用する、熱収縮性管に耐久性のあるインキでマークを施す手段に関する発明である。既知のやり方の一つに、熱収縮性管を刻印器付きのガン(銃類似の道具)から供給し、刻印器で管上にマークを刻印する方法がある。必要な長さに管を切断し、ケーブルに当てがって加熱してその場所に収縮取付けをする。しかし、管を1枚のシートに1列に並べて貼付け、そのシートにタイプライターでキーを打って刻印してマーク付けできるのが望ましい。だが、現存の管では耐久性があつて、また使用中にこすり落ちない刻印を付けるのは難しい。

(発明の目的)

本発明の目的は明確に刻印ができ、またそれを保持できる熱収縮性管を提供することであ

物を含むことを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第9項のいずれかに記載の組成物。

- 11 重合体が事実上架橋されていて、架橋組成物のゲル含有量が10%以上、望ましくは20%以上、例えば30%以上であり、さらに望ましくは40%以上である特許請求の範囲第1項ないし第10項のいずれかに記載の組成物。
- 12 組成物に架橋剤を加えるかあるいは高エネルギー放射線に曝すことで組成物の重合成分が架橋されることを特徴とする特許請求の範囲第11項に記載の組成物。
- 13 架橋されているために、元の大きさに回復できる性質のある物品の製造に用いられることを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第12項のいずれかに記載の組成物。
- 14 薄片として形成されていて、それにマーク保持以外の機能、例えば粘着性あるいは高難燃性などの機能を持つ他の重合体の層が接着

る。特に重要なことはタイプライターまたはその他の印刷器で用意にマークできるように管がすぐに平らになってあまり早く元形に復さないことである。このような出願が英国特許第2071010号で開示されている。

(発明の概要)

本発明によって、無機充填剤を含む熱収縮性重合体組成物が提供され、それが耐久性のあるインキマークを付けられる基質を提供するのである。

本発明の組成物に用いられる微粒子状の充填剤はマーク用インキを吸収する能力を持つものである。特に重要な充填剤として、白亜、粘土、及び鉱物があり、特に金属塩、例えば酸化物、炭酸塩、水酸化物及びそれらの水和物や塩塩などがある。必要な場合にはこれらの充填剤を混ぜて用いてもよい。充填剤として好ましいのは炭酸カルシウム、ケイ酸アルミニウムその他の粘土であつて、BET法で測定した表面積が $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $300\text{ m}^2/\text{g}$ まで、好ましくは

1 m²/g以上100 m²/gまで、特に2~40 m²/gのもの、更に望ましいのは4~16 m²/gのものである。本発明の組成物に含まれる充填剤の量は、その物質が何であるかによってまず決まるのは言うまでもないが、一般的に言うと、組成物全体の重量の5~60%、望ましくは10~50%、特に15~40%であるかまたは15~60%特に40~60%であるのが望ましい。

そのほかに分ったことは、管を平たくすることが必要な場合には、無機充填剤のあるものを表面被覆することによって重合体組成物の機械的性質をいっそう改良できるということである。

充填剤の表面を予め被覆するために使える試薬の例として、前述の有機及び無機の酸と反応性官能基をもつ酸誘導体、例えばステアリン酸、エステル、酸ハライド、酸無水物など、及びチタン酸塩、シラン類または他の有機ケイ素・チタン誘導体のようなカブリング剤があ

んの共重合体、例えばエチレンとアルケンの共重合体、が含まれる。さらに、このような重合体は他の重合体との混合系として用いてもよい。

重合体組成物はまた他の添加物を含んでいてもよい。その添加物は例えば有機ハロゲン含有または無機の難燃剤、有機リン化合物、抗トラッキング剤、高圧腐食抑制剤、抗酸化剤と紫外線安定剤のような安定剤、充填剤、顔料、着色剤、その他である。一般に本組成物はハロゲンを殆どまたは全く含有しないのが望ましく、例えば組成物重量の15%以下、望ましくは10%以下、特に5%以下のハロゲン原子しか含まないのが望まれる。

多くの目的には、本発明の組成物は事実上架橋しているのが望ましい。この組成物の架橋度は架橋重合体組成物のゲル含有量(ANSI/ASTM D2765-68)で表わすことができる。すなわち、非重合体の添加物が存在する場合にもこれを除外するのである。架橋のある組成物のゲル含有

る。状況によっては複種類の予被覆剤を用いることによって種々の望ましい性質を最も都合よく具備させることもできる。予被覆剤の使用量は望ましくは充填剤重量の0.1~15%、さらに望ましくは1~10%の範囲内にあるのがよい。

無機充填剤を加えるとインキマークの耐久性を向上させられることが分った重合体組成物には、架橋ありと架橋なしの熱可塑性又は弾性重合体の置換または無置換の、ポリアルカンまたはアルケン共重合体があり、その例としてアルケンとアルケンの共重合体、ビニルエステルのホモポリマーまたは共重合体及びメタクリル酸塩またはアクリル酸塩のホモポリマーまたは共重合体がある。ここに用いている「共重合体」という語は広義に使っていて、少なくとも2種の異なる単量体種を含む重合体すべてを意味し、3種からなる重合体等も含んでいる、いま言及している無置換ポリアルカンとアルケン共重合体にはポリエチレン及びアルケンとアルケ

量は少なくとも10%、望ましくは少なくとも20%で例えば30%以上、または40%以上がさらに望ましい。必要あれば本組成物の重合体成分を架橋するために架橋剤を加えるかまたは高エネルギー放射線に曝露する。

本発明の組成物はまた架橋されているときは元形態復元性のある物品を製造するのに特に適している。このような元形態復元性のある物品はマーク付けできる円筒物として、電気導線やその他ガスまたは水のパイプ、地域暖房システム、換気及び加熱導管または家庭用あるいは工業用水の導管またはパイプなどの実益施設の接続部及び末端の被覆及び/または密封に使うことができる。

マーク用のインキを印刷するにはタイプライターを使ってインキリボンから管上に容易に印刷することができる。

(実施例)

本発明は種々の方式で実行しうるがその望ましい実施態様を実施例を使って記述する。

実施例 1

粉末または粒状ポリエチレン40%、エチレンビニルアセテート30%及び粉末白亜30%を充填剤として含む混合物を調製する。この混合物を内部ミキサーに入れ、150~180℃に加熱後、双ロールミルに移して粒状にする。このペレットを押出しで管状に成形し、次いで照射によってゲル含有量を40%とし、伸張する。

次にこの管をプレスして平らな管にする。この平らな管を加圧接着剤で裏打ちシート上に接着してタイプライターのプラテンに載せられるようにする。管をプラテン上に正しく位置させて、タイプライターのキーを操作して管上にコードマークを打込む。その後平らな管を裏打ちシートから離し、必要な長さに切断し、ケーブル上に当てがい、加熱して収縮させ、ケーブル上の正しい位置に緊く取付ける。

検査方法

BS 2G 198:1982 第2部 “航空機用電気ケー

た各処方の組成は次の表1、2に示されており、そこには各成分の量が部数で示されている。表1では用いた樹脂はLDPE/EVAの混合物である(LDPEについてはMFI-1.9、EVAについてはVAをほぼ20%含むMFI-2.0)。

各試験片を切断していくつかの小片とし、各片を始めの長さの2倍に延ばした。ただし表2のA、B、H、K及びLの試料については3倍に延ばした。全試験片に対しタイプライターでインキ付き布リボン、T3または繰返し使用可能リボン、を使ってマークを打った。試験片は炉中で120℃に熱して、戻るまで形を元に戻し、次いでBS 2G 198:1982: 第2部に従いスカイドロール500-B4に浸漬試験を行なった。本試験の詳細は次の通りで、マーク付試験片はスカイドロール中に70℃で24時間浸漬後取出し70℃で12時間乾燥した。また柔い布で25回こすった後マークが判読できるかどうかを調べた。スカイドロールはBS 2G 198:第2部の表7に記されているようにマーク除去にもっとも

ブル及び装置用電線、第7表中の液体a、b、fによる液体耐性及び11.4節の検査”

結果**液体**

(a) 航空機燃料、イソオクタン70%とトルエン30%(体積で)の混合物

.....合格

(b) スカイドロール500B-4-リン酸塩エステル系水圧用合成液 AFS No 1559

.....合格

(f) キルフロスト ABC DTD 900/4907-

除氷液

.....合格

実施例 2

量を樹脂100部に対する部数(phr)で表わし、表1、2に示されている組成物を双ロール型のラボラトリーミル中で混和し、120~140℃に加熱後170℃で鋳型に入れて厚さ0.75mmの試験片を作製した。試験片を照射し、全照射量を10Mrads ± 0.5 Mrads とした。用い

効力あると知られた液である。この試験に不合格となった多くの試験片も表7記載の他の液、例えばイソオクタン70%、トルエン30%(体積で)の混合物である航空機燃料、には合格している。比較のために、伸延することなく照射を受けた試験片について同様にマークを打ってスカイドロール中でマーク保持試験を行なったが、どの例についてもマーク保持は認められなかった。

最もよくマークを保持したのは表2の試料Aとしてであるが、そのベースの樹脂に弾性重合体の性質があるため、必ずしも熱復元性管状マーカに最適であるとは言えない。またある充填剤とVA量40%(重量で)のEVAの間に処理中に起こる相互作用らしきもののためにはこの樹脂ベースは必ずしも最適ではない。表1中の試料Aで炭酸カルシウム10.0 phrのものはマーク保持性が極めて優れていて熱復元性管状材料の最適ベース処方であると見なされる。

表 1

| 試 料 | 表面積 m ² /g | 粒子径 μm | 被 覆 | 充 填 剤 量 phr | | | | | | |
|-----|--------------------------|-----------|-----------|-------------|----|----|----|-----|-----|-----|
| | | | | 10 | 20 | 50 | 75 | 100 | 125 | 150 |
| A | 9 | <2 | ステアリン酸塩 | | F | P | P | P | P | P |
| B | 9 | <2 | リン酸塩 | | F | P | P | P | P | P |
| C | 3 | 2.5 | ステアリン酸塩 | | F | P | P | P | P | P |
| D | 3 | 2.5 | リン酸塩 | | F | P | P | P | P | P |
| E | 3 | 2.5 | チタン酸塩 1% | | | | | P | P | P |
| F | 3 | 2.5 | チタン酸塩 5% | | | | | P | P | P |
| G | 3 | 2.5 | チタン酸塩 10% | | | | | P | P | P |
| H | 2 | 5 | ステアリン酸塩 | | F | F | F | P | P | P |
| I | 2 | 5 | リン酸塩 | | F | F | F | P | P | P |
| J | <2 | 7 | — | | F | F | F | P | P | P |
| K | <1 | 15 | — | | F | F | F | F | P | P |
| L | <1 | 30 | — | | F | F | F | F | F | F |
| M | <1 | 60 | — | | F | F | F | F | F | F |
| N | <1 | 130 | — | | F | F | F | F | F | F |
| O | 25 | <1 | — | | F | F | F | F | F | F |
| P | 15 | <1 | — | | F | F | F | F | F | F |
| Q | 7 | 0.5 | ステアリン酸塩 | | F | F | F | F | F | F |
| R | 7 | 0.5 | リン酸塩 | | F | F | F | F | F | F |
| S | 7 | 1.0 | — | | F | F | F | F | F | F |
| T | 4 | 1.4 | — | | F | F | F | F | F | F |
| U | 3.4 | 7 | ステアリン酸塩 | | F | F | F | F | F | F |
| V | <4 | 18 | — | | F | F | F | F | F | F |
| W | 11 | <2 | — | P | F | F | F | P | | P |
| X | 5 | <2 | — | F | | F | F | F | | F |
| Y | 30 | 15 | — | | | F | F | F | | F |
| Z | 30 | 3 | — | | | F | F | F | | F |

充 填 剤

A - N 炭酸カルシウム, O - V アルミニウム 3 水和物
 W, X 炭酸カルシウム, Y, 2 水酸化マグネシウム
 スカイ F = 合格 炭酸カルシウム 炭酸カルシウム 炭酸カルシウム 炭酸カルシウム
 P = 合格 炭酸カルシウム 炭酸カルシウム 炭酸カルシウム 炭酸カルシウム
 B = 合格 炭酸カルシウム 炭酸カルシウム 炭酸カルシウム 炭酸カルシウム

表 2

| 試 料 | 充 填 剤 | | 難 燃 剤 | | EVA(%) | | LDPE | PE/EVA |
|-----|---------|-----|---------------------|-----|--------|----|------|--------|
| | タイプ | PHR | タイプ | PHR | 40 | 13 | | |
| A | 炭酸カルシウム | 150 | なし | — | P | P | P | P |
| B | " | 75 | ALTH | 75 | B | P | P | P |
| C | " | 75 | " | 25 | | | P | P |
| D | " | 75 | " | 50 | | | P | P |
| E | " | 100 | " | 25 | | | P | P |
| F | " | 100 | " | 50 | | | P | P |
| G | " | 125 | " | 25 | | | P | P |
| H | " | 75 | Mg(OH) ₂ | 75 | F | P | P | P |
| I | " | 75 | " | 25 | | | P | P |
| J | " | 75 | " | 50 | | | P | P |
| K | " | 75 | FRMB | 75 | P | P | P | P |
| L | " | 75) | なし | — | F | P | P | P |
| | 陶器用粘土 | 75) | なし | — | | | | |

炭酸カルシウム

ALTH

陶器用粘土

FRMB

PE/EVA

表面積 9 m²/g 被覆なし表面積 25 m²/g 被覆なし表面積 11 m²/g 被覆なし

Blythe 難燃剤 OE/X4195/190FR

表 1 に使用のもの

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.